

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105110

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
B32B 27/00
C08F 2/50
C08J 5/00
C09J 4/00
C09J181/00
// C08L101:02

(21)Application number : 2000-304657

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 04.10.2000

(72)Inventor : MIKI YASUAKI
TODA ATSUSHI
MATSUMAMI HITOSHI
SUGITA HIROSUKE

(54) CURING COMPOSITION, CURED MATERIAL THEREFROM, AND ITS APPLICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing composition excellent in some aspects, such as (1) workability, e.g. preservation stability of its solution before cured, (2) processability, e.g. a curing speed, and (3) molding stability, e.g. shrinkage on curing, and therefore suitably applicable to optics, coating materials, adhesives, pressure-sensitive adhesives, sealants for electronic components, laminates, etc.

SOLUTION: This curing composition contains the following compounds of (A) to (C): (A) a compound having one or more thiirane rings in its molecule; (B) a compound having one or more ethylenic unsaturated bonds in its molecule; and (C) at least one kind of photosensitized initiator selected from a photosensitized base generator, a photosensitized acid generator, and a photosensitized radical polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105110

(P2002-105110A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 2/44
 B 32 B 27/00
 C 08 F 2/50
 C 08 J 5/00
 C 09 J 4/00

識別記号

C E R

F I

C 08 F 2/44
 B 32 B 27/00
 C 08 F 2/50
 C 08 J 5/00
 C 09 J 4/00

テーコート*(参考)

B 4 F 0 7 1
 A 4 F 1 0 0
 4 J 0 1 1
 C E R 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 13 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2000-304657(P2000-304657)

(22)出願日

平成12年10月4日(2000.10.4)

(71)出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72)発明者 三木 康彰

茨城県稻敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 晓司

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物、その硬化物および用途

(57)【要約】

【課題】 (1)硬化前溶液の保存安定性等の作業性、(2)硬化速度等の加工性、(3)硬化収縮などの成形安定性等の面に優れ、光学部材、コーティング剤、接着剤、粘着剤、電子材料の封止剤、積層体などへ好適に用いられる硬化性組成物の提供。

【解決手段】 (1)下記(A)～(C)の化合物を含有してなる硬化性組成物。

(A)分子内に1つ以上のチイラン環を有する化合物、
 (B)分子内に1つ以上のエチレン性不飽和結合を含む化合物、および(C)光塩基発生剤、光酸発生剤および光ラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも1種の光開始剤。

(2) 002-105110 (P2002-105110A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(C)の化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

(A) 分子内に1つ以上のチラン環を有する化合物、
(B) 分子内に1つ以上のエチレン性不飽和結合を含む化合物、および(C) 光塩基発生剤、光酸発生剤および光ラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも1種の光開始剤。

【請求項2】 請求項1に記載の硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化物。

【請求項3】 請求項1に記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させて得られることを特徴とする硬化物。

【請求項4】 請求項1に記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射した後、加熱して硬化させることを特徴とする硬化物。

【請求項5】 請求項1に記載の硬化性組成物を型に接触させつつ硬化させて得られることを特徴とする硬化物。

【請求項6】 請求項1に記載の硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする光学用部材。

【請求項7】 請求項1に記載の硬化性組成物を用いたことを特徴とする接着剤。

【請求項8】 請求項1に記載の硬化性組成物を用いたことを特徴とする粘着剤。

【請求項9】 請求項1に記載の硬化性組成物の層と基材層を含んでなることを特徴とする積層体。

【請求項10】 請求項2～4のいずれかに記載の硬化物の層と基材層を含んでなることを特徴とする積層体。

【請求項11】 硬化性組成物の層に対して、部分的に活性エネルギー線を照射することによって該組成物が硬化した部分と未硬化の部分とを生じせしめたことを特徴とする請求項9に記載の積層体。

【請求項12】 未硬化部分を、溶剤による処理によって除去したことを特徴とする請求項11に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物及びその硬化物に関し、更に詳しくは、分子内にチラン環を含む化合物と、エチレン性不飽和結合を含む化合物および特定の光塩基、酸発生剤もしくは光ラジカル重合開始剤含む硬化性組成物、及びその硬化物と用途に関する。

【0002】本発明の硬化性組成物は、適当な基材、例えばシリコンウエハ、ガラス、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、TACフィルム、アルミ箔、銅箔等の基材に塗布し、これを他の基材と重ねたのち、加熱して硬化させて接着させる接着剤に使用したり、基材にコートして用いる反射防止コーティング剤、保護コーティング剤などのコーティング剤として使用したり、あるいは、ガラスや金属の型に接触させつつ硬化させること

によりレンズなどの光学部品や成形体を得るものである。本発明の硬化性組成物は、硬化前の安定性に優れ、かつ低い温度または短い時間で硬化し、耐溶剤性、耐熱性、もしくは高い透明性、高い屈折率などの光学物性を有する硬化物を与える等、優れた性能を有するものである。

【0003】

【従来の技術】熱硬化性組成物は、熱に敏感な電子部品等への応用、或いは操作性等の要請から、より低い温度で硬化させられることが求められている。然し、熱硬化性組成物は加熱により硬化させるので熱に敏感であるため、低い温度で硬化させるためには活性の高い触媒ないしは硬化開始剤が必要となり、その結果室温での安定性、及び保存安定性が著しく低下する。低温硬化性と保存安定性とを両立させる為には、樹脂と触媒ないしは開始剤を別々に調製して、使用直前に混合して使う方法、いわゆる二液型組成物が挙げられる。然し、塗布面積が大きい場合は経時的变化を起こし易いので塗布の始めの部分と終わりの部分で粘度や接着力に差が出てしまい実用的に問題が起こることがある。また混合時に汚れを取り込んだり気泡を巻き込むので接着力や強度の低下を免れないことが多い。

【0004】保存性と低温硬化性を両立させるための別 の方法としては、加熱によるのではなく、可視光、紫外線もしくは電子線等の活性エネルギー線の照射によって硬化する組成物を使用する方法が挙げられる。このような光硬化性組成物は、樹脂と触媒ないしは光重合開始剤を含んでおり、これらを予め混合しても光さえ遮ってしまえば硬化反応は進行しない。こうした樹脂としてはアクリル樹脂がよく知られている。然し、アクリル樹脂の硬化は付加反応であるため硬化時の収縮率が大きく、その結果として、硬化物が割れたり、基材から剥離したりするという欠点がある。

【0005】一方、硬化収縮の小さい樹脂として知られているエポキシ樹脂を光硬化させる方法としては、光酸発生剤を使用できることが知られており、実際に広く使われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、係る事情を鑑みてなされたものであって、(1) 硬化前溶液の保存安定性等の作業性、(2) 硬化速度等の加工性、(3) 硬化収縮などの成形安定性等の面に優れ、光学部材、コーティング剤、接着剤、粘着剤、電子材料の封止剤、積層体などへ好適に用いられる硬化性組成物、およびその硬化物の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、付加反応とチラン環の開環反応を組み合わせた硬化システムを採用することにより、付加反応に伴う硬化収縮を低減し、かつ付加反応

(3) 002-105110 (P2002-105110A)

の迅速な硬化性を生かした硬化性組成物が得られることを見いだし、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明によれば、(1)下記(A)～(C)の化合物を含有してなることを特徴とする硬化性組成物が提供される。

(A) 分子内に1つ以上のチラン環を有する化合物、(B) 分子内に1つ以上のエチレン性不飽和結合を含む化合物、および(C) 光塩基発生剤、光酸発生剤および光ラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも1種の光開始剤。

【0009】この発明の別の態様により、(2)上記(1)に記載の硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする硬化物、(3)上記(1)に記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させて得られることを特徴とする硬化物、(4)上記(1)に記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射した後、加熱して硬化させて得られることを特徴とする硬化物、(5)上記(1)に記載の硬化性組成物を型に接触させつつ硬化させて得られることを特徴とする硬化物、(6)上記(1)に記載の硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする光学用部材、(7)上記(1)に記載の硬化性組成物を用いたことを特徴とする接着剤や(8)粘着剤、(9)上記(1)に記載の硬化性組成物の層と基材層を含んでなることを特徴とする積層体が提供される。

【0010】また、これらの発明の好ましい態様により、(10)上記(2)～(4)のいずれかに記載の硬化物の層と基材層を含んでなることを特徴とする積層体、(11)硬化性組成物の層に対して、部分的に活性エネルギー線を照射することによって該組成物が硬化した部分と未硬化の部分とを生じせしめたことを特徴とする上記(9)に記載の積層体、(12)未硬化部分を、溶剤による処理によって除去したことを特徴とする上記(11)に記載の積層体が提供される。

【0011】

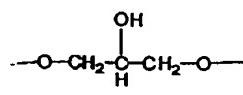
【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明で用いられる「(A)分子内に1つ以上のチラン環を有する化合物(以下これを「チラン環含有化合物」と称することがある)」は、分子中に少なくとも1つのチラン環を有するものであれば、如何なる化合物であっても良く、分子中に存在するチラン環の数に制限はない。分子内に存在するチラン環の数は、硬化性組成物がより高い硬化性を必要とする場合は、好ましくは2つ以上、さらに好ましくは2個～10個が適当である。



(1)



(2)



(3)

【0012】また、分子内にオキシラン環を有する化合物を適当な方法によって硫化することによりチラン環含有化合物に変換できる。その際、変換されたチラン環の他に一部オキシラン環が残存する場合があるが、そのような化合物もしくはその混合物を利用することも問題はない。上記したチラン環含有化合物は、チラン環部位を含む置換基及び／またはオキシラン環部位を含む置換基、並びに、それらを連結する基本骨格から構成される。チラン環部位及び／またはオキシラン環部位を含む置換基は、分子内に1つまたは2つ以上存在するが、互いに同一の構造をとらなくてもよい。

【0013】チラン環含有化合物が有する基本骨格には特に制限がなく、好ましい基本骨格としては、芳香環、脂肪族環、並びに、複数の芳香環及び／または脂肪族環が縮環、結合した構造等に例示される環状構造を含むものが挙げられる。該基本骨格は、単一の環状構造のみから、若しくは、複数の環状構造及びこれらの環状構造を連結する部位から構成される。

【0014】ここで脂肪族環とは、炭素鎖が環状に閉じた構造で且つその環状部位が芳香族性を示さないものを表す。芳香環、脂肪族環、並びに、複数の芳香環及び／または脂肪族環が縮環した構造としては、合成のし易さ等を勘案すると、5員環、6員環、並びに、5員環及び／または6員環が縮環した構造が好ましい。より好ましい構造としては、シクロヘキサン環、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ナフタレン環、テトラリン環、デカリニン環、及びシクロヘキサジエンが2分子縮合した4,8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカジエン、及びその還元体であるトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン等が例示され、最も好ましい構造は、ベンゼン環、ナフタレン環、及びシクロヘキサン環である。また、これら環構造の中に硫黄、窒素、リンなどのヘテロ原子が入っていても構わない。

【0015】分子内に2つ以上の環状骨格がある場合に、それらを連結する基としては、炭素数1～10の2価の非環式飽和炭化水素基、水酸基で置換された炭素数1～10の2価の非環式飽和炭化水素基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、及びこれらを2つから3つ組合せた基が例示される。これらの連結基の中に窒素、硫黄、リンなどのヘテロ原子を含めることもできる。これらの中で、好ましい連結基としては、メチレン基、ジメチルメチレン基等の下記式(1)～(3)に示される基が挙げられる。

【0016】

【化1】

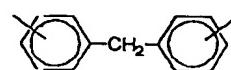
(4) 002-105110 (P2002-105110A)

【0017】また、複数の環状骨格を連結する部位の特殊な例として、ただの化学結合が好ましく挙げられ、この場合、一方の環状骨格の炭素と他方の環状骨格の炭素とが直接、共有結合で連結される。上記した、2つの環

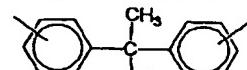
状骨格を含む構造の好ましい例を、下記式(4)～(13)に示す。

【0018】

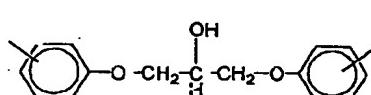
【化2】



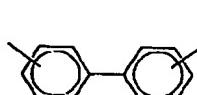
(4)



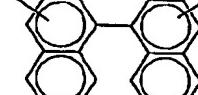
(5)



(6)

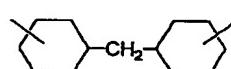


(7)

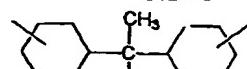


(8)

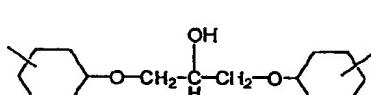
【0019】



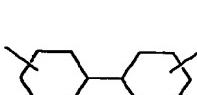
(9)



(10)



(11)



(12)



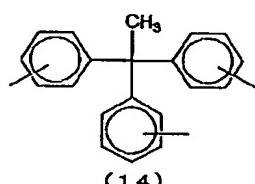
(13)

【0020】更に、3つの環状骨格がある場合に、それら3つを連結する部位としては、炭素数1～10の3価の非環式飽和炭化水素基が好ましく例示される。3価の非環式飽和炭化水素基の炭素数は1～3がより好まし

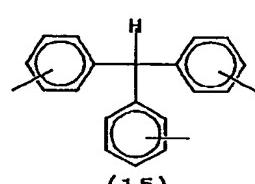
い。3つ以上の環状骨格を含む構造の好ましい例を、下記式(14)～(23)に示す。

【0021】

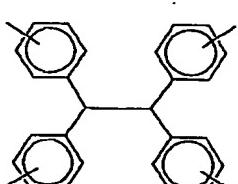
【化4】



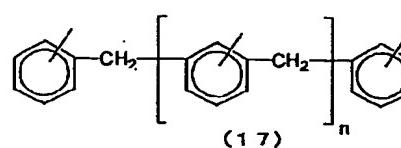
(14)



(15)

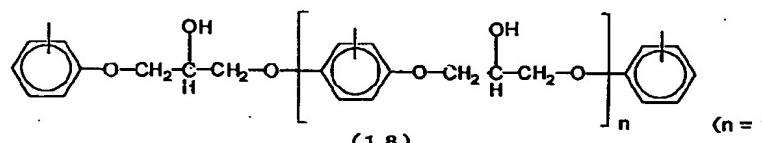


(16)



(17)

(n = 1 ~ 10)



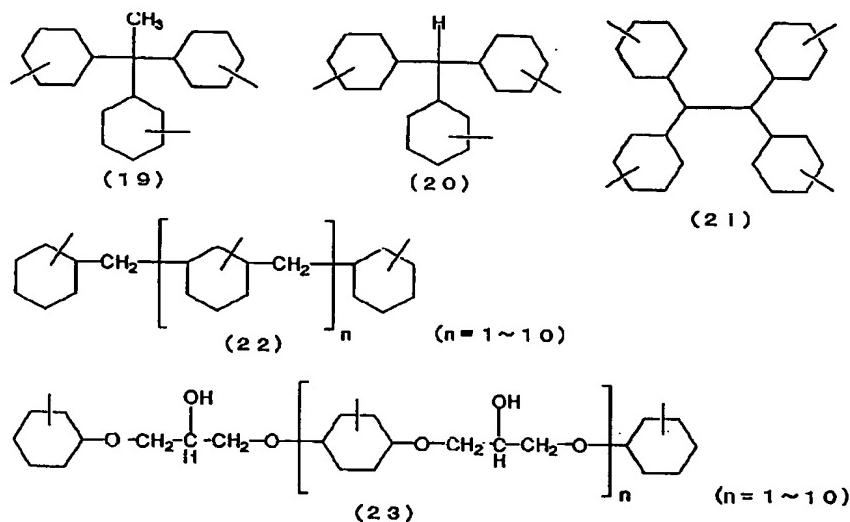
(18)

(n = 1 ~ 10)

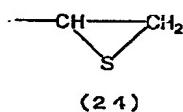
【0022】

【化5】

(5) 002-105110 (P2002-105110A)



【0023】これらの中で最も好ましい基本骨格は、式(4)、(5)、(7)、(9)、(10)、(12)、(18)、(23)に示すものである。次に、チイラン環部位及び／またはオキシラン環部位を含む置換基の構造を説明する。本発明で用いるチイラン環部位を含む化合物に於いては、チイラン環部位を含む置換基が、上記基本骨格に1つ以上結合しており、2つ以上結合している場合、それらの置換基は互いに同一の構造をとらなくともよい。



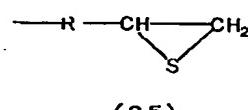
【0026】(式(25)中、Rは、下記に示す追加の連結基を示す。)

上記式(24)で表されるチイラン環部位は、直接、基本骨格に結合していてもよいし、式(25)の通り追加の連結基Rを介して基本骨格に結合していてもよい。また、チイラン環を構成する炭素原子が基本骨格の炭素原子と重複していても構わない。

【0027】追加の連結基Rは、上記した式(24)で表されるチイラン環部位と基本骨格とを連結する基であり、その構造に特に制限はないが、炭素数1～10の2

【0024】チイラン環部位を含む置換基の構造を、以下に具体的に説明する。本発明で用いるチイラン環含有化合物に於いては、チイラン環部位を含む置換基は、式(24)で表されるチイラン環部位のみから構成されるか、若しくは、式(25)で表されるように、上記チイラン環部位と基本骨格とを結合する追加の連結基Rから構成される。

【0025】
【化6】

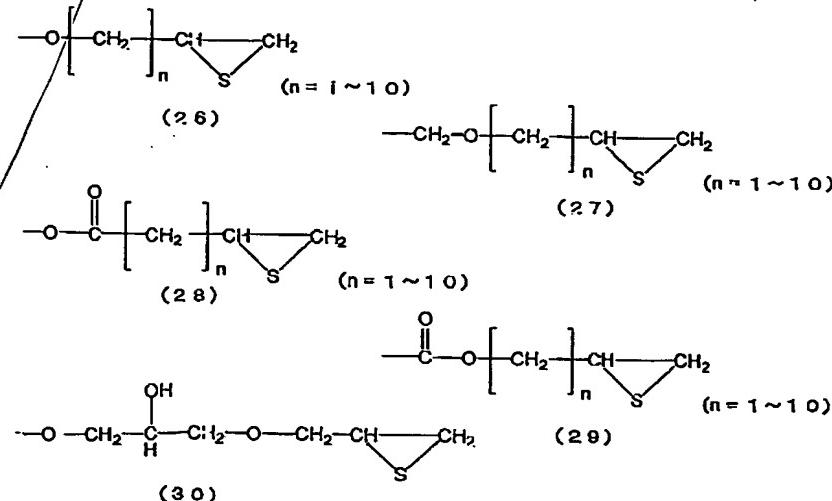


価の非環式飽和炭化水素基、水酸基で置換された炭素数1～10の2価の非環式飽和炭化水素基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、及びこれらを2つから3つ組合せた構造が好ましい。

【0028】上記式(25)で表されるチイラン環部位と追加の連結基Rを含む置換基の好ましい具体例を、下記式(26)～(30)に示す。

【0029】
【化7】

(6) 002-105110 (P2002-105110A)



【0030】これらの中で、合成のし易さ等を勘案すると、2, 3-エピチオプロポキシ基(式(26))の $n=1$ 、3, 4-エピチオブロキシ基(式(26))の $n=2$ 、2, 3-エピチオプロポキシメチル基(式(27))の $n=1$)が特に好ましい。上述したように、チラン環部位を含む置換基は分子内に1つ以上存在するが、複数存在する場合、互いに同一の構造をとらなくてもよい。これらの置換基が基本骨格に結合する位置は、該基本骨格の構造に含まれる芳香環、脂肪族環、若しくは、複数の芳香環及び/または脂肪族環が縮環した構造を構成する炭素原子のいずれかである。

【0031】本発明で用いるチラン環含有化合物は、上記チラン環部位を含む置換基の他に、基本骨格に結合した他の置換基を有していてもよく、この置換基としては、炭素数1~10好ましくは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~10好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基等が挙げられる。これらの中で、メチル基、エチル基、メトキシ基及びエトキシ基が特に好ましい。

【0032】以上に詳述した、チラン環含有化合物の具体例としては、例えば、シクロヘキセンスルフィド、プロピレンスルフィド、2, 2-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル)メタン、1, 6-ジ(2, 3-エピチオプロポキシ)ナフタレン、1, 1, 1-トリス-(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル)エタン、1-(2-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル)-1, 1-ビス-(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス-(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)フェニル)エタン等を挙げることができる。

【0033】更に、2, 2-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)シクロヘキシル)プロパン、ビス(4-

-(2, 3-エピチオプロポキシ)シクロヘキシル)メタン、4, 8-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシメチル)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 9-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシメチル)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 8-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシメチル)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、4, 8-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 9-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 8-ビス(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、1, 1, 1-トリス-(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)シクロヘキシル)エタン、1-(2-(2, 3-エピチオプロポキシ)シクロヘキシル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス-(4-(2, 3-エピチオプロポキシ)シクロヘキシル)エタン等を挙げができる。

【0034】また、上記に化合物名を列挙した各化合物のチラン環の1つがオキシラン環で置き換えられた構造をもつ化合物も、好ましい具体例として挙げができる。本発明で用いるチラン環含有化合物は、それ自体既知の方法で製造することができる。好ましい製造方法としては、例えば、対応エポキシ化合物を原料として、当業者に公知の方法により、硫化物を用いて対応エポキシ化合物のオキシラン環をチラン環に変換する方法が挙げられる。ここで、「対応エポキシ化合物」とは、本発明で用いるチラン環含有化合物のチラン環の硫黄原子が酸素原子に置き換わった構造を持つ化合物を示す。この方法に於いて、好ましい硫化剤としては、チオ尿素類、チオシアノ酸塩類等が挙げられる。中でも、チオ尿素、及びチオシアノ酸カリウムが特に好まし

(7) 002-105110 (P2002-105110A)

い。具体的には、例えば、J. M. Charlesworth, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 17, 329 (1979)に記載のチオシアノ酸塩を用いる方法が、また、R. D. Schuetz et al, J. Org. Chem., 26, 3467 (1961)に記載のチオ尿素を用いる方法が挙げられる。

【0035】一方、本発明で用いられる「(B)分子内に1つ以上のエチレン性不飽和結合を含む化合物」とは、分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、ラジカル反応、イオン反応などにより重合可能な化合物を指す。化合物中のエチレン性不飽和結合の数に特に制限はないが、1~20個、好ましくは2~20個、より好ましくは2~10の範囲が適当である。

【0036】そのような化合物としては、スチレン類及びその誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類などのビニル化合物、(メタ)アクリレート類、アリル化合物などが挙げられる。スチレン類としては、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブロキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

【0037】ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、珪皮酸ビニルなどを挙げることができる。ビニルエーテル類としては、例えば、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4, 4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ベンゼン、4, 4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4-ビス(ビニロキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン、エチルビニルスルフィド、n-プロピルビニルスルフィド、シクロヘキシリビニルスルフィド、エチレングリコールモノビニルスルフィド、エチレングリコールジビニルスルフィド、ジエチレングリコールジビニルスルフィド、フェニルビニルスルフィドなどが挙げられる。

【0038】他のビニル化合物としては、例えば、N-ビニルビロリドン、N-アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルビペリシン、N-ビニルホルムアミド、ビニルノルボルネン、ビニルメタクリレートなどの化合物が挙げられる。

【0039】(メタ)アクリレート類としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ブロキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフロロブチル(メタ)アクリレート、バーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェートなどの単官能(メタ)アクリレート類、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトリテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトリルヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5. 2. 0^{2. 6}]デカン=ジ(メタ)アクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3. 6}. 0^{2. 7}. 0^{9. 13}]ペンタデカ

(8) 002-105110 (P2002-105110A)

ン=ジ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート類、さらに(ビス2-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)エタン、1,1,1-トリス((メタ)アクリロイルチオメチル)エタン、4,4-ジメルカブトジフェニルジ(メタ)アクリレート、4,4'-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、p-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス-(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス-(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン α 、 α -ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)-2,3,5,6-テトラクロロ-p-キシリレンなどの硫黄含有(メタ)アクリレート化合物、さらに、ハロゲンを含む(メタ)アクリレート類などが挙げられる。

【0040】また、アリル化合物としては、例えば、コハク酸ジアリル、フタル酸ジアリル、マロン酸ジエチルアリル、p-ビス(β-アリルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-アリルチオエチルチオ)キシリレンなどが挙げられる。上記した(B)分子内に1つ以上のエチレン性不飽和結合を含む化合物は、それ自体既知の化合物であり、容易に入手できる。

【0041】本発明で用いられる「(C)光塩基発生剤、光酸発生剤および光ラジカル重合開始剤から選ばれる少なくとも1種の光開始剤」とは、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、それぞれ塩基、酸またはラジカルを生成し、重合開始作用を有

する化合物を指す。

【0042】光塩基発生剤としては、例えば、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール等のイミダゾール誘導体、N-(2-メチル-2-フェニルプロピル)-N-シクロヘキシルアミン等を挙げることができる。これらの光塩基発生剤は単独または2種以上を混合して使用することもできる。

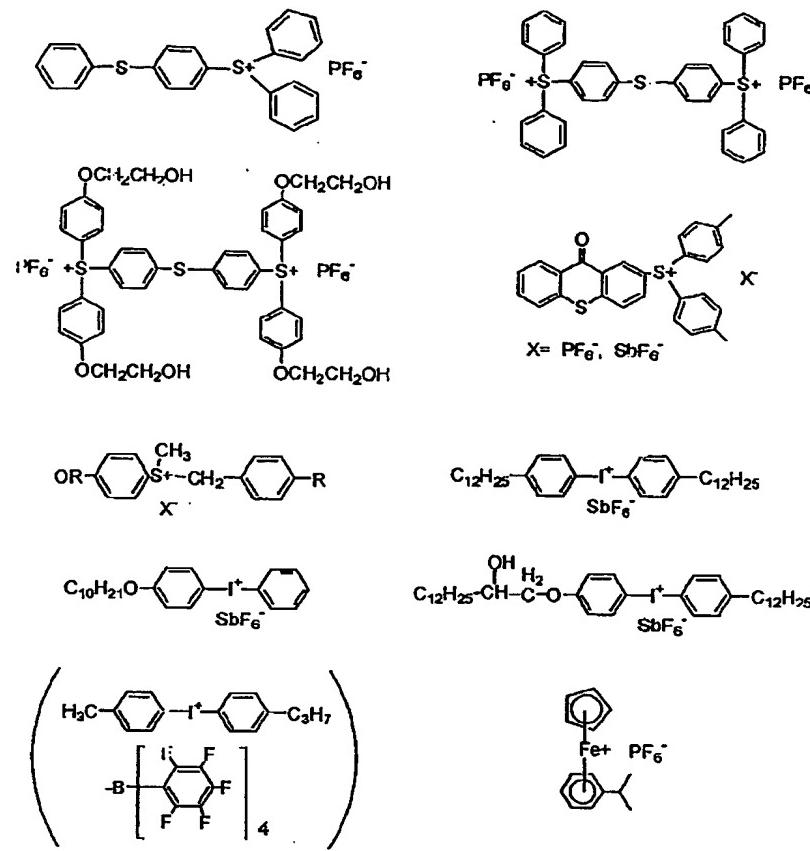
【0043】これらの光塩基発生剤は、それ自体既知の化合物であり、公知の方法により製造できる。例えば、ニトロベンジルアルコール誘導体を原料としてカルボニルジイミダゾールと反応させることにより合成が可能である。具体的には、例えば、Nishikubo,T. et al, Poly m. J., 26(7), 864 (1994)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0044】光酸発生剤としては、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアソニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ビリジニウム塩、アンモニウム塩、芳香族シラノール・アルミニウム錯体などが挙げられる。それらの具体例として、例えば、下記【化8】に示す化合物が挙げられる。

【0045】

【化8】

(9) 002-105110 (P2002-105110A)



【0046】これらの光酸発生剤は1種でも、複数種併用してもよい。また、これらの光酸発生剤はそれ自体既知の化合物であり、容易に入手できる。また、光ラジカル重合開始剤は、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、ラジカルを発生する化合物であれば、特に制限ではなく、一般にラジカル重合性モノマーの光重合開始作用を有するものが用いられる。

【0047】具体的には、例えば、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2, 6-ジクロルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメチトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等の(ビス)アシルホスフィンオキシド類および(ビス)アシルホスフィン酸エステル類、アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、4-ジフェノキシジクロロアセ

トフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物、ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物等が挙げられる。これらの中で、ベンゾフェノン系化合物、ホスフィンオキシド類、チオキサントン化合物が好ましく用いられる。

(10) 102-105110 (P2002-105110A)

【0048】上記の光ラジカル重合開始剤は1種でも、複数種を併用して使用しても良い。また、これらの光ラジカル重合開始剤はそれ自体既知の化合物であり、容易に入手できる。上記光酸発生剤、光塩基発生剤、光ラジカル重合開始剤などの光開始剤は用途によって複数の種類を組み合わせて用いても良いし、単独で用いることができる。また、光塩基発生剤、光酸発生剤、光ラジカル重合開始剤それぞれの種類の中で、2種以上混合して用いることもできる。一般には、それぞれ単独もしくは光塩基発生剤と光ラジカル重合開始剤、光酸発生剤と光ラジカル重合開始剤の組み合わせなどで用いることが好ましい。

【0049】光開始剤の使用量としては、硬化性組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であれば特に制限はない。具体的には、組成物100重量部に対して光開始剤の総量が0.001～10重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.005～5重量部の範囲が適当である。光開始剤が少なくすると充分に組成物の硬化が行えず、逆に多すぎる場合は、硬化物の機械的強度が低下するなどその物性に悪い影響を与える可能性がある。

【0050】本発明の硬化性組成物には、上記の他に組成物の安定性を向上させるために公知の重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。また、硬化を効率的に行うために光増感剤などを加えても良く、またエポキシ化合物、オキセタンを含む化合物などを混合して用いても良い。

【0051】硬化時間を制御するためには、例えば、1-2-クラウン-4、1-5-クラウン-5、1-8-クラウン-6、2-4-クラウン-8、3-0-クラウン-10、2-アミノメチル-1-2-クラウン-4、2-アミノメチル-1-5-クラウン-5、2-アミノメチル-1-8-クラウン-6、2-ヒドロキシメチル-1-2-クラウン-4、2-ヒドロキシメチル-1-5-クラウン-5、2-ヒドロキシメチル-1-8-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-1-8-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-2-4-クラウン-8-ジベンゾー-1-8-クラウン-6、ジベンゾー-2-4-クラウン-8、ジベンゾー-3-0-クラウン-10、ベンゾー-1-2-クラウン-4、ベンゾー-1-5-クラウン-5、ベンゾー-1-8-クラウン-6、4'-アミノベンゾー-1-5-クラウン-5、4'-ブロモベンゾー-1-5-クラウン-5、4'-ニトロベンゾー-1-5-クラウン-5、ビス[(ベンゾー-1-5-クラウン-5)-1-5-イルメチル]ビメレート、ポリ[(ジベンゾー-1-8-クラウン-6)-co-ホルムアルデヒド]等の環状エーテル構造を有する化合物あるいは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン等のポリエーテル等の可使時間調節剤を加えることができ、また硬化物の特性を制御するためフィラーや色素などを加えることもできる。

【0052】上記した(A)分子中に1つ以上のチラソ環を有する化合物、(B)分子中に1つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物、(C)光塩基発生剤、光酸発生剤および光ラジカル重合開始剤の中から選ばれる少なくとも1種の光開始剤を含む組成物は、硬化性組成物として使用することができる。硬化手段としては、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線等の活性エネルギー線による光硬化法が用いられる。また、光照射を行った後、必要に応じて加熱処理を併用してもよい。光の波長としては単一波長である必要はなく、使用する光開始剤の特性に依存し、該光開始剤の分解が効率的に起こる波長を含む活性エネルギー線が選ばれる。具体的には、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線等が使用可能であり、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハロゲンランプ等から発せられる紫外線が好ましい。

【0053】また、硬化性組成物の安定性、作業性を考慮すると、可視光による分解が穢やかで、紫外線や赤外線による分解が速やかに起こるような光開始剤を使用することが好ましい。本発明の硬化性組成物は、これを活性エネルギー線に対して透明な部分を有する適当な型に注型し、そのまま型の透明な側からエネルギー線を照射して硬化させ、成型体を得ることができる。また、本発明の硬化性組成物を適当な型に接触させつつ光照射し、そのまま型の表面形状を転写させた成形体を得ることもできる。この際、成型時に液状の硬化性組成物を用いれば、精密成形にも好適に用いることができる。これら成形体は、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品としても用いられる。

【0054】さらに、本発明の硬化性組成物は、これを層となる基材に塗布、乾燥した後、光を照射して硬化させ硬化物を得ることができる。上記組成物には、作業性の良い粘度の液を得る等の目的によって、溶剤が添加されていてもよい。溶剤は必須成分が溶けるような種類であれば特に制限はない。具体的にはトルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、コーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類などを挙げることができる。

【0055】乾燥条件としては、使用した溶剤が揮散する条件であれば如何なる条件でもよいが、具体的には通風乾燥か加熱乾燥が好ましい。また、用途に応じて離型剤、もしくは可塑剤や処理剤などの低分子化合物や柔軟性、保形性付与のための高分子化合物を加えることができる。例えば、硬化物の性能が下がらない範囲で、可塑剤としてフタル酸ジブチル、d4シリコーン等を、ポリマーとしてポリビニルブチラール、アクリルポリマー、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、トリアセチルセルロース(TAC)等を使用することができる。これらの成分を過剰に加えると、硬

(11) 02-105110 (P2002-105110A)

化物のガラス転移点温度が下がったり、比誘電率が上がる傾向にあるので、添加量は、本発明のチラン環含有化合物100グラムに対して0~20グラムの範囲が好ましい。

【0056】また光の透過や反応を妨げない範囲でフィラーや繊維状物質を加えることができる。具体的には、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等のフィラー、銅、銀、金等の金属粒子等を必要性や用途に応じて添加しても良い。上記した本発明の硬化性組成物を、基材層に塗布、乾燥した後、光を照射して硬化させることにより、本発明の積層体が得られる。

【0057】基材としては、ガラス、銅箔、PETフィルム、ポリカーボネートシート、TACフィルムなど無機物でも有機物でもその材質は問わない。また、本発明の積層体は、例えば上記基材に塗布した後に、部分的に活性エネルギー線を照射することによって、組成物からなる層の任意の部分を位置選択的に硬化させることができる。

【0058】硬化させる位置を選ぶ方法としては、硬化させたくない部分にのみ活性エネルギー線が届かないようマスクをかける方法、及び、レーザーのようにエネルギー密度が高く幅の狭い活性エネルギー線を硬化させたい部分にのみ照射する方法が例示される。かかる方法により、本発明の位置選択的に硬化させた積層体が提供される。該積層体に於ける未硬化の部分は、適切な溶剤を使用することによって除去可能である。溶剤としては、未硬化の組成物層を構成する成分が溶けるような種類であれば特に制限はない。具体的にはトルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、エーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類などを挙げることができる。

【0059】本発明の硬化性組成物及びその硬化物は様々な用途に使用することができる。硬化性組成物の用途としては、反射防止や保護を目的としたコーティング剤、接着剤、封止材、粘着剤として、並びに、各種の部品、シート、積層板、複合材等の成形体の原料としての使用が挙げられる。また、硬化物の用途としては、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学用部材、積層材、複合材、電子部品の材料としての使用が挙げられる。硬化性組成物及びその硬化物の好ましい用途としては、例えば、また熱に弱い或いは加熱することが好ましくない電子部品を対象として、これを封止したり、配線を施すための材料としての使用が挙げらる。さらに、透明な組成物、硬化物の特性を生かし、レンズ、導波路などの光学用部材、もしくはそれらの接着剤などに用いることもできる。また、活性エネルギー線を照射した部分を選択的に硬化させ、未硬化の部分を溶剤で除去する方法を用いて、フォトレジスト等の用途が挙げられる。

【0060】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0061】製造例1 チラン環含有化合物Aの製造
油化シェルエポキシ社製エピコート807（主としてビス（4-グリシドキシフェニル）メタンからなるエポキシ樹脂）100グラムを500mLの四つ口フラスコに秤取り、これにトルエン150グラム、メタノール150グラムを加えエポキシ樹脂を溶解させる。フラスコを40℃の油浴に入れ、これにチオシアノ酸カリウム124.4グラムをゆっくり加え、固体が軽く動く程度に攪拌する。反応とともに液層は2層に分離してくる。加熱攪拌5時間後、油浴よりフラスコを出して放冷後、これに水50mLを加えて上層の有機層をとりわけ、下層の水層はトルエン30mLで2回洗浄し先の有機層と合わせる。有機層を飽和食塩水で洗浄し、有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて一晩放置する。その液を減圧汎過で固体を汎別し減圧下で濃縮する。チラン環でオキシラン環の80%が置換されたチラン環含有化合物Aが102.3グラム得られた。

【0062】製造例2 チラン環含有化合物Bの製造
原料に油化シェルエポキシ社製エピコート828（主として2,2-ビス（4-グリシドキシフェニル）プロパンからなるエポキシ樹脂）を使った他は製造例1と同様に反応操作及び処理を行った。チラン環でオキシラン環の95%が置換されたエピスルフィド化合物Bが92.1グラム得られた。

【0063】製造例3 光基発生剤2-NBC Iの製造

N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール（以下これを「2-NBC I」と称する）を Polymer Journal, Vol.26, No.7, pp. 864-867 (1994) に記載の方法に従って製造した。具体的には2-ニトロベンジルアルコール15.3グラムとカルボニルジイミダゾール16.2グラムをアセトニトリル100mLに溶かし室温で24時間攪拌した後、溶液を濃縮し生成した固体を酢酸エチルで再結晶することにより2-NBC I（無色結晶）を17.0グラム得た。

【0064】実施例1

製造例1で得られたチラン環含有化合物A 10g、55%ジビニルベンゼン5g、ベンゾフェノン15mgおよび製造例3で得られた2-NBC I 0.15gを50℃で良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物をおよそ2mmのスペーサを介して石英ガラスで挟み込み、そのまま高圧水銀灯により40mW/cm²の紫外線を照射した。さらに、60℃のオーブンで2時間加熱した後、石英ガラスを取り外し、約2mm厚の透明な板状の硬化物を得た。

【0065】実施例2

製造例1で得られたチラン環含有化合物A 10g、

(12) 102-105110 (P2002-105110A)

2, 2-(*p*-キシレン- α , α -ジチオ)ジエチルジメタクリレート10g、ベンゾフェノン20mg、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド10mgおよび製造例3で得られた2-NBCI 0.2gを50°Cで良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物を実施例1と同様の条件で硬化させて、2mm厚の透明な板状の硬化物を得た。この硬化物の屈折率は1.61であった。

【0066】実施例3

製造例1で得られたチラン環含有化合物A 10g、4, 4-ビス(アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン10g、ベンゾフェノン20mg、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド10mg、および製造例3で得られた2-NBCI 0.2gを50°Cで良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物を実施例1と同様の条件で硬化させて、2mm厚の透明な板状の硬化物を得た。この硬化物の屈折率は1.64以上であった。

【0067】実施例4

製造例1で得られたチラン環含有化合物A 5g、ウレタンアクリレート(三菱化学社製: PR-201) 10g、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド7.5mgおよび製造例3で得られた2-NBCI 0.5gを50°Cで良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物を30番のバーコータでPETフィルムの上に塗布し、高圧水銀灯により40mW/cm²の紫外線を照射し、透明な塗膜を得た。

【0068】実施例5

製造例1で得られたチラン環含有化合物A 10g、エチルアクリレート10g、オプトマーSP-170(旭電化工業社製) 200mgおよびベンゾフェノン20mgを良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物を

15番のバーコータでPETフィルムの上に塗布し、60°Cの熱風乾燥機中で30分乾燥させた後、高圧水銀灯により20mW/cm²の紫外線を照射した。その上からさらにPETフィルムを圧着し、再び50°Cのオープン中2時間加熱した。PETフィルム間の接着は良好に保持されていた。

【0069】実施例6

製造例1で得られたチラン環含有化合物A 10g、エチルアクリレート10g、オプトマーSP-170(旭電化工業社製) 200mgおよびベンゾフェノン20mgを良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物を15番のバーコータでPETフィルムの上に塗布し、60°Cの熱風乾燥機中で30分乾燥させた後、400nmに最大発光波長を持つ蛍光灯により1mW/cm²で10分間照射し、粘着テープを得た。かかる粘着テープをJIS Z 0237に準拠し、SUS板に貼付け、JIS Z 6854に準拠して180度剥離接着力を測定したところ、2000g/25mmであった。

【0070】実施例7

製造例2で得られたチラン環含有化合物B 5g、ウレタンアクリレート(三菱化学社製: PR-201) 10g、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(TPO) 7.5mg、トルエン10gおよび製造例3で得られた2-NBCI 0.15gを50°Cで良く混合して、液状の組成物を得た。この組成物を30番のバーコータで、脱脂したSUS板の上に塗布し、60°Cの熱風乾燥機で30分乾燥させた。その後、高圧水銀灯により40mW/cm²の紫外線を照射し、硬化塗膜を得た。さらに50°Cのオープン中で2時間養生後、塗膜の基盤目剥離テストを行ったところ、塗膜の剥離は見られなかった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	識別記号	(参考)
C 09 J 181/00		
// C 08 L 101:02		
(72) 発明者 遠田 淳 茨城県稻敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内	F I C 09 J 181/00 C 08 L 101:02	
(72) 発明者 松浪 斎 大阪府茨木市室山二丁目13番1号 日本合成化学工業 株式会社中央研究所内		
(72) 発明者 杉田 裕輔 大阪府茨木市室山二丁目13番1号 日本合成化学工業 株式会社中央研究所内		

(13) 02-105110 (P2002-105110A)

F ターム(参考) 4F071 AA22 AA33 AA42 AC07 AC15
AF30 AF31 AF45 AF58 AH19
BA09 BC03
4F100 AH02H AH07A AK02A AK21A
AK25A AK44A AK80A AL05A
AT00B BA02 CA30A EJ08
EJ52 GB41 JB01 JJ03 JN01
JN18
4J011 PA45 SA21 SA41 SA83 SA84
SA86
4J040 EJ011 FA041 FA061 FA131
FA171 FA191 GA02 GA05
GA07 GA11 HB06 HB19 HB33
HC01 HC03 HC14 HC24 HC26
HD18 HD19 HD24 HD33 HD41
JA01 JA09 JB02 JB08 JB09
KA13 LA05 LA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.